

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-022116

(43)Date of publication of application : 23.01.1996

(51)Int.Cl.

G03F 1/08
G03F 7/038
G03F 7/075
G03F 7/20
G03F 7/20
G03F 7/20
G03F 7/26
H01L 21/027

(21)Application number : 06-157524

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 08.07.1994

(72)Inventor : SUZUKI KOHEI

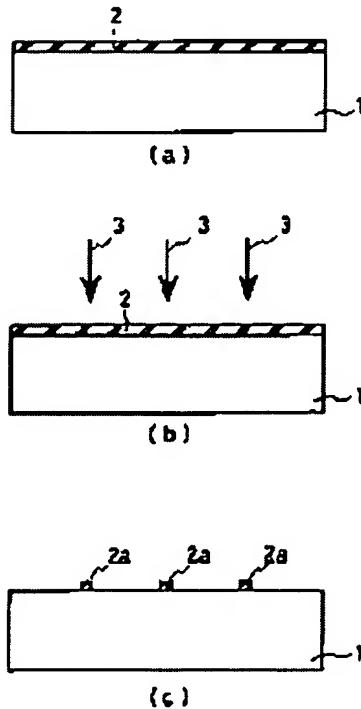
YAMASHITA MOTOHARU
UEDA HIROICHI

(54) PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a pattern forming method to obtain excellent dimensional stability and reproducibility of a pattern without any constraint for time in the pattern forming process.

CONSTITUTION: First, a ladder silicone-type SOG is applied to 100nm thickness on a sample 1 to form a resist film 2. Then the film is baked at 80°C for five minutes on a hot plate. The resist film 2 in a specified region is irradiated with univalent Ga ions 3 under conditions of 100KeV acceleration energy and 1×10¹³/cm² dose amt. by using a focusing ion beam device. The ladder silicone SOG in the irradiated area with the ion beams dehydrates and condensates to become insoluble with a solvent such as butanol. Then the substrate 1 is dipped in a butanol soln. Thereby, only the resist film 2 in the irradiated area with the ion beams remains as a resist pattern 2a, while the resist film 2 in other area is dissolved in the butanol soln.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.11.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-22116

(43)公開日 平成8年(1996)1月23日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 F 1/08

7/038

7/075

識別記号

T

庁内整理番号

5 0 5

5 1 1

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/ 30 5 0 2 W

5 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平6-157524

(22)出願日

平成6年(1994)7月8日

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72)発明者 鈴木 康平

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 山下 元治

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 上田 博一

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号

株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

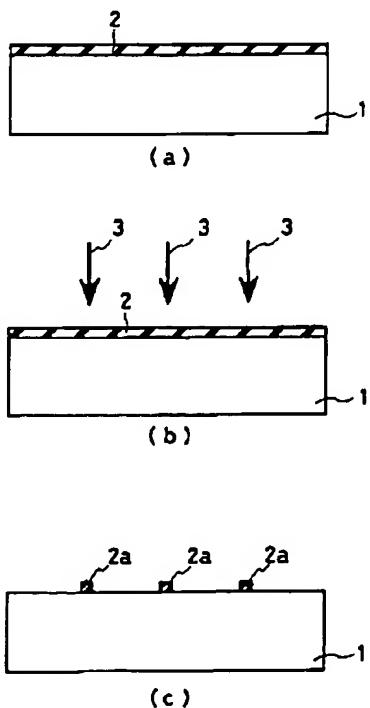
(74)代理人 弁理士 藤巻 正憲

(54)【発明の名称】 パターン形成方法

(57)【要約】

【目的】 パターン形成工程において時間的制約がなく、パターンの寸法の安定性及び再現性が優れたパターン形成方法を提供する。

【構成】 先ず、試料1上にラダーシリコーン型SOGを100nmの厚さに塗布してレジスト膜2を形成した後、ホットプレートで80℃の温度で5分間ペークする。次に、集束イオンビーム装置を使用して、1価のGaイオン3を加速エネルギーが100keV、ドーズ量が $1 \times 10^{13} / cm^2$ の条件でレジスト膜2の所定の領域に照射する。イオンビームに照射された領域のラダーシリコーン型SOGは脱水縮合して、ブタノール等の溶媒に不溶性となる。次いで、基板1をブタノール溶液中に浸漬する。これにより、イオンビームの照射を受けた領域のレジスト膜2のみがレジストパターン2aとして残存し、他の領域のレジスト膜2はブタノール溶液に溶解する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 部材上にラダーシリコーン型スピノングラスからなるレジスト膜を形成するレジスト形成工程と、前記レジスト膜に対して電子ビーム及びイオンビームのいずれかを所定のパターンで照射するリソグラフィ工程と、前記レジスト膜を現像して所定のパターンを形成する現像工程とを有することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は超LSI、半導体を利用した各種センサ及びマイクロマシン等の製造並びに位相シフトリソグラフィ用フォトマスクの修正に好適のパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 超LSIに代表される微細構造の形成には、先ず、表面に被加工層が形成された基板上にレジストと呼ばれる感光剤を塗布してレジスト膜を形成し、次に水銀ランプ等の紫外光を放出する光源によりフォトマスクと呼ばれる原図に予め描画されたパターンをレジスト膜上に投影し、現像することにより前記レジスト膜にパターンを転写し、これをマスクとして前記被加工層を加工（エッチング等）するという方法が使用されている。被加工層の加工が完了した後は、前記レジスト膜を酸素プラズマにより分解及び剥離する。

【0003】 ここで、レジスト膜にパターンを転写する工程はフォトリソグラフィ工程と呼ばれている。フォトリソグラフィによって転写可能なパターン線幅の下限値、即ち、解像力限界は光源の波長に依存するため、水銀ランプの輝線の一つであり、波長が365nmの1線及び波長が248nmのKrFエキシマレーザ等の短波長の紫外光を使用しても、線幅が100nm以下のパターンを形成するのは困難である。

【0004】 そこで、線幅が100nm以下の微細パターン形成には、紫外光に替えて20~200keVのエネルギーに加速された電子ビーム又はイオンビームが使用されている。電子ビーム及びイオンビームを用いたリソグラフィは、夫々電子ビームリソグラフィ及びイオンビームリソグラフィと呼ばれている。これらの電子ビームリソグラフィ及びイオンビームリソグラフィでは、フォトマスクを使用せず、レジスト膜に電子ビーム又はイオンビームでパターンを直接描画する。従来、これらのリソグラフィに好適なレジストとして、メタクリル酸メチルのポリマー（以下、PMMAという）が知られている。しかし、PMMAにはプラズマエッチングに対する耐性が弱いという欠点がある。

【0005】 ところで、従来からICの製造時に塗布絶縁膜としてスピノングラス（以下、SOGという）が使用されているが、近時、SOGが電子ビーム又はイオンビームの照射によって脱水縮合し、有機溶媒に対して

2

不溶性のシリコン酸化物に変化するという性質を利用して、SOGをネガレジストとして使用することが提案されている（A. Imai, H. Fukuda, T. Ueno, Jpn. J. Appl. Phys. 29(1990)2653; Y. Koh, T. Goto, J. Yanagisawa, K. Gamō, Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992)4479）。図8はSOGの化学構造の一例を示す図である。この図8においては、シリコン（Si）に対し4つのOH基が結合しているが、OH基をメチル基で置換したものも含めて直鎖型SOGという。SOGをレジストとして使用した場合は、

10 現像液としてはメタノール及びブタノール等の有機溶媒を使用する。このようにして形成されるSOGのパターンは、そのままエッティングマスクとして使用できるほか、多層レジストの上層レジストとしても使用可能である（特開平3-287163号）。また、フォトリソグラフィの解像力を向上させるための技術である位相シフトリソグラフィではフォトマスク上にシリコン酸化膜からなるシフターを形成するが、その製造工程における欠陥修正にもSOGを使用したパターン形成方法が使用可能である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、直鎖型SOGの脱水縮合反応は、電子ビーム及びイオンビームの照射がなくても大気中及び真空中で時間の経過と共に徐々に進行するという性質があるため、従来のSOGによるパターン形成方法においては、SOGの塗布から7時間以内にイオンビーム又は電子ビームの照射及び現像を終了しなければならないという製造工程上の問題点がある。例えば、本願発明者等が上述の問題点を確認すべく直鎖型SOGを使用して実験においては、直鎖型SOGを試料に塗布し、80℃の温度で5分間のソフトペークを施した後、このSOGを塗布した試料を放置した結果、8時間後には既に直鎖型SOGは溶媒に対して不溶化しており、パターン形成に供することはできなかった。

30 【0007】 このように、直鎖型SOGを使用したパターン形成方法は、時間が経過するのに伴ってSOGが不溶化するため、直鎖型SOGの塗布から電子ビーム又はイオンビームの照射及び現像に到る一連の工程を速やかに行う必要があるという製造工程上の問題点がある。また、塗布した直鎖型SOGの脱水縮合反応が時間の経過と共に進行するため、現像によりパターンを形成するときに現像液に溶解する未反応の直鎖型SOGの量が時間経過と共に減少する。従って、電子ビーム又はイオンビームの照射により形成されるパターンの寸法が時間が経過するに従って変化するという問題点もある。

40 【0008】 本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、パターン形成工程において時間的制約がなく、現像までの時間によりパターンの寸法が変化することを回避できて、パターンの寸法の安定性及び再現性が優れたパターン形成方法を提供すること目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係るパターン形成方法は、部材上にラダーシリコーン型スピンドルガラスからなるレジスト膜を形成するレジスト形成工程と、前記レジスト膜に対して電子ビーム及びイオンビームのいずれかを所定のパターンで照射するリソグラフィ工程と、前記レジスト膜を現像して所定のパターンを形成する現像工程とを有することを特徴とする。

【0010】

【作用】本願発明者等は、パターン形成工程における時間的制約がなく、パターンの寸法の時間的な安定性及び再現性が高いパターン形成方法を提供すべく検討した結果、レジスト材にラダーシリコーン型SOGを使用することにより、本発明の目的を達成することができることを見い出した。図1はラダーシリコーン型SOGの化学構造を示す図である。ラダーシリコーン型SOGは、S₁原子がラダー（梯子）状に連結されてなるSOGであり、例えば図1に示すラダーシリコーン型SOGにおいては、4個のS₁原子と各S₁原子間を連結するO原子により構成される環状体と、各S₁原子に結合されたCH₃と、前記環状体間を連結するOH及びOC₂H₅とにより構成されている。この種のラダーシリコーン型SOGは経時的な安定性が優れている。例えば、本願発明者等は、図1に示すラダーシリコーン型SOGの性質を確認するべく実験を行った。先ず、ラダーシリコーン型SOGを試料に塗布し、その後80℃の温度で5分間ソフトベークした後、72時間放置した。そして、ラダーシリコーン型SOGがブタノールに溶解するか否かを調べた。その結果、ラダーシリコーン型SOGは依然としてブタノールに可溶であり、脱水縮合していないことが判明した。

【0011】また、他の試料にラダーシリコーン型SOGを塗布し、その後80℃の温度で5分間のソフトベークを実施した。そして、14時間後にラダーシリコーン型SOG膜に対し、真空中で100keVのエネルギーに加速された1価のGaイオンビームをドーズ量が $1 \times 10^{13} / cm^2$ の条件で所定のパターンに照射した。更に20時間後に、このラダーシリコーン型SOG膜を塗布した試料をブタノール溶液に浸漬した。その結果、イオンビームを照射しなかった領域のラダーシリコーン型SOG膜は溶解除去され、またイオンビームを照射した領域のラダーシリコーン型SOG膜はブタノールに溶解せず残存して、所定のパターンを得ることができた。なお、同様の実験を直鎖型SOGを使用して実施したところ、直鎖型SOGは現像時にはSOG膜全体がブタノールに対して不溶化しており、パターンを形成することができなかった。従って、本発明においては、ラダーシリコーン型SOGによりレジスト膜を形成する。

【0012】本発明に係るパターン形成方法においては、部材上にラダーシリコーン型SOGを塗布してレジ

スト膜を形成し、このレジスト膜に対して、電子ビーム又はイオンビームを照射して所定のパターンを描画するので、レジスト膜の経時的安定性が優れており、パターン形成工程における時間的制約を解消できると共に、例えば線幅が100nm以下の微細パターンであっても、寸法安定性及び再現性が優れたパターン形成が可能である。

【0013】

【実施例】次に、本発明の実施例について、添付の図面を参照して具体的に説明する。図2(a)乃至(c)は本発明の第1の実施例に係るパターン形成方法を工程順に示す断面図である。本実施例はラダーシリコーン型SOGを単層のレジスト膜として使用した例である。図2(a)に示すように、レジスト形成工程として、表面に被加工層（図示せず）が形成された基板1上にラダーシリコーン型SOGを100nmの厚さに塗布してレジスト膜2を形成する。次に、この基板1をホットプレートで80℃の温度で5分間ベークする。

【0014】そして、図2(b)に示すように、リソグラフィ工程として、集束イオンビーム装置を使用して、1価のGaイオン3を加速エネルギーが100keV、ドーズ量が $1 \times 10^{13} / cm^2$ の条件でレジスト膜2に照射する。この場合に、基板1の表面の被加工層をエッチングするときにマスクとなるべき領域のみにイオンビームを選択的に照射する。そうすると、イオンビームが照射された領域のレジスト膜2中のラダーシリコーン型SOGが脱水縮合してブタノール又はメタノール等の有機溶媒に対して不溶性に変化する。

【0015】次いで、現像工程として、基板1及びレジスト膜2を例えばブタノール溶液中に30秒間浸漬し、その後純水で30秒間洗浄する。これにより、図2(c)に示すように、基板1上のレジスト膜2のうちのイオンビームの照射を受けた領域のレジスト膜2がレジストパターン2aとして残存し、それ以外の領域のレジスト膜2がブタノール溶液に溶解する。このようにして、ラダーシリコーン型SOGが脱水縮合したシリコン酸化膜による所定の形状のレジストパターン2aを形成することができる。

【0016】このように本実施例に係るパターン形成方法においては、レジスト膜2をラダーシリコーン型SOGを使用して形成しており、このレジスト膜2は真空中及び大気中で脱水縮合が殆ど進行しないため、パターン形成工程において時間による制約がないと共に、イオンビームの照射により形成されるパターンの寸法が時間経過に伴って変化するということがないため、例えば線幅が100nm以下の微細パターンにおいても寸法の安定性及び再現性が優れたパターン形成が可能になる。従って、このようにして形成したレジストパターン2aをマスクとして基板1をエッチングすれば、超LSI、半導体を利用した各種センサ及びマイクロマシン等の製造に

おいて、製品の歩留まり及び信頼性が向上する。また、本実施例方法により位相シフトリソグラフィ用のフォトマスクのシフターの欠陥部分にラダーシリコーン型SOGをパターン形成することにより、シフターの欠陥修正も可能であり、欠陥修正の歩留まり及び信頼性が向上するという効果もある。

【0017】図3乃至図7は、本発明の第2の実施例に係るパターン形成方法を工程順に示す断面図である。本実施例は本発明をラダーシリコーン型SOGにより上層レジスト膜を形成した多層レジスト法によるパターン形成方法に適用した例である。先ず、図3に示すように、表面に下地被加工層が設けられた基板4上に通常のノボラック系レジスト（フォトレジスト）材を $1\mu\text{m}$ の厚さに塗布して下層レジスト膜5を形成する。そして、この基板4をホットプレートで 200°C の温度で15分間ペークする。

【0018】次に、図4に示すように、下層レジスト膜5上に、ラダーシリコーン型SOGを 100 nm の厚さに塗布して、上層レジスト膜6を形成した後、ホットプレートで 80°C の温度で5分間ペークする。そして、図5に示すように、集束イオンビーム装置により、この上層レジスト膜6に対して1価のGaイオン 7 を加速エネルギーが 100 keV 、ドーズ量が $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ の条件で照射する。この場合に、レジスト膜6を残すべき領域にイオンビームを選択的に照射する。そうすると、その領域のラダーシリコーン型SOGは脱水縮合して、有機溶媒に対して不溶性に変化する。なお、ラダーシリコーン型SOGは時間の経過による脱水縮合の進行が殆どないので、イオンビームを照射した領域以外で脱水縮合が生じることはない。

【0019】次に、イオンビーム照射後の基板4をブタノール溶液中に30秒間浸漬し、その後、純水で30秒間洗浄する。その結果、図6に示すように、ラダーシリコーン型SOGが脱水縮合したシリコン酸化膜からなる所定形状のレジストパターン6aを得ることができる。

【0020】次いで、レジストパターン6aをマスクとして O_2 プラズマエッティングにより下層レジスト膜5をエッティングすることにより、レジストパターン6aの直下域に残存したレジスト膜5からなるレジストパターン5aを得る。このレジストパターン5aは下地被加工層をエッティングする際のマスクとして使用可能である。

【0021】本実施例においても、第1の実施例と同様の効果を得ることができる。また、本実施例は、基板4上に形成された下地被加工層の表面の段差が大きい場合に適している。即ち、下地被加工層の表面の段差が大きい場合に、下層レジスト膜5は厚さが異なる部分が生じ、通常の露光によるフォトリソグラフィを実施する

と、照射光と下地被加工層の表面で反射した光とが干渉して下層レジスト膜5に形成されるパターンの線幅等の形状が変形する虞があり、形成するパターンの安定性及び再現性が低くなる。本実施例の如く、下層レジスト膜5の上に形成した上層レジスト膜6に対し、イオンビームの照射による解像力が優れたレジストパターン6aを形成し、このレジストパターン6aをマスクとして O_2 プラズマエッティングで下層レジスト膜5にパターンを転写することにより、段差がある下地被加工層上においても解像力が優れたパターン形成が可能になる。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ラダーシリコーン型スピノングラスを使用してレジスト膜を形成し、このレジスト膜に電子ビーム又はイオンビームを照射してパターン形成するので、パターン形成工程における時間的制約がなく、パターンの寸法が現像までの時間により変化するということもないため、パターンの寸法の安定性及び再現性が優れている。このため、本発明は、超LSI、半導体を利用した各種センサ及びマイクロマシン等の製造並びに位相シフトリソグラフィ用フォトマスクの欠陥の修正において、製品の歩留まり及び信頼性の向上を図ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】ラダーシリコーン型SOGの化学構造を示す図である。

【図2】(a)乃至(c)は本発明の第1の実施例に係るパターン形成方法を工程順に示す断面図である。

【図3】本発明の第2の実施例に係るパターン形成方法の一工程を示す断面図である。

【図4】同じくそのパターン形成方法の他の工程を示す断面図である。

【図5】同じくそのパターン形成方法の更に他の工程を示す断面図である。

【図6】同じくそのパターン形成方法の更に他の工程を示す断面図である。

【図7】同じくそのパターン形成方法の更に他の工程を示す断面図である。

【図8】従来の直鎖型SOGの化学構造を示す図である。

【符号の説明】

1, 4; 基板

2; レジスト膜

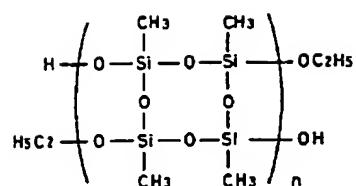
2a, 5a, 6a; レジストパターン

3, 7; Gaイオン

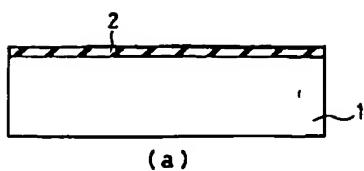
5; 下層レジスト膜

6; 上層レジスト膜

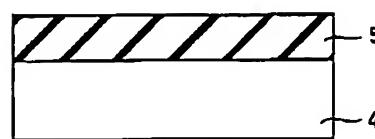
【図1】



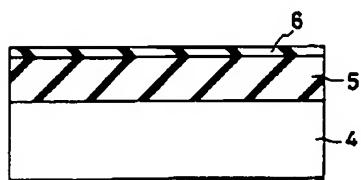
【図2】



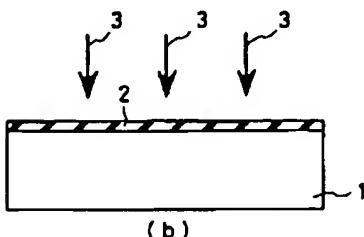
【図3】



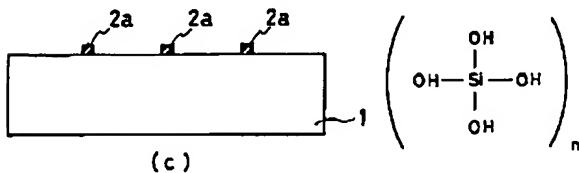
【図4】



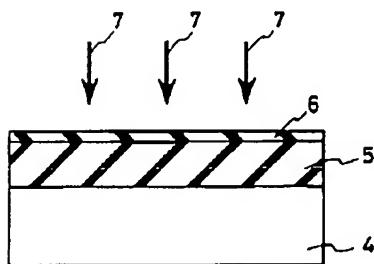
【図7】



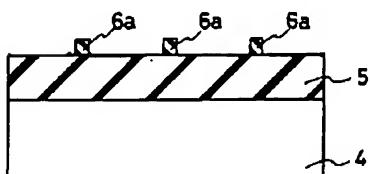
【図8】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

G 03 F 7/20

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

5 0 4

5 0 6

5 2 1

7/26

5 1 1

H 01 L 21/027

H 01 L 21/30

5 4 1 P

5 6 9 A